

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-001723

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

B32B 7/12  
B32B 7/02  
B32B 27/00  
B32B 27/34  
C09J 7/02  
C09J 7/02  
C09J 7/02  
C09J 7/02  
C09J179/08  
H01L 21/52  
H01L 21/68

(21)Application number : 08-095740

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1996

(72)Inventor : HASE NAOKI  
FURUYA HIROYUKI  
IDA JIYUNYA  
INOUE SHINJI

(30)Priority

Priority number : 07116403 Priority date : 17.04.1995 Priority country : JP

## (54) HEAT RESISTING BONDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat resisting bonding sheet, which has sufficient mechanical strength, has the excellent heat resistance, workability and adhesive property, indicates especially low water absorption percentage and low dielectric property and has the characteristics such as dimension stability in addition.

SOLUTION: This heat resisting bonding sheet has a three-layer structure formed by providing adhesive layers on both surfaces of a base film. Then, heat resisting adhesive layers are provided on both surfaces of the heat resisting base film at the inner layer. The sheet comprises a thermoplastic polyimide copolymer, wherein the glass transfer temperature is lower than the base film, the water absorption percentage is 1.5% or less and the glass transfer temperature is 300° or less. The heat resisting base film is a non-thermoplastic polyimide film, and it is preferable that the storage elastic modulus at the glass transition temperature is 0.1Gpa or more.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-1723

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 3 2 B 7/12			B 3 2 B 7/12	
7/02	1 0 5		7/02	1 0 5
27/00			27/00	M
27/34			27/34	
C 0 9 J 7/02	J H R		C 0 9 J 7/02	J H R

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-95740	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成8年(1996)4月17日	(72)発明者	長谷 直樹 滋賀県大津市坂本7丁目28番3号
(31)優先権主張番号	特願平7-116403	(72)発明者	古谷 浩行 滋賀県大津市比叡辻2丁目1番2-134号
(32)優先日	平7(1995)4月17日	(72)発明者	井田 純哉 京都府向日市寺戸町乾垣内41-201
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	井上 真次 滋賀県大津市比叡辻1丁目25番1号
		(74)代理人	弁理士 楠本 高義

(54)【発明の名称】 耐熱性ボンディングシート

(57)【要約】

【目的】 十分な機械的強度を有しつつ、耐熱性、加工性、接着性に優れ、特には低吸水性、低誘電特性を示し、その他寸法安定性等の諸特性を有する耐熱性ボンディングシートを提供することを目的とする。

【構成】 本発明に係る耐熱性ボンディングシートは、ベースフィルムの両面に接着剤層を設けてなる三層構造を有するボンディングシートにおいて、内層の耐熱性ベースフィルムの両面に、特定の組成の耐熱性接着剤層を設けてなり、そのガラス転移温度が、ベースフィルムより低く、吸水率が1.5%以下、また、ガラス転移温度が300℃以下の熱可塑性ポリイミド共重合体からなり、耐熱性ベースフィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムであり、ガラス転移温度での貯蔵弾性率が0.1GPa以上であることが好ましい。

1

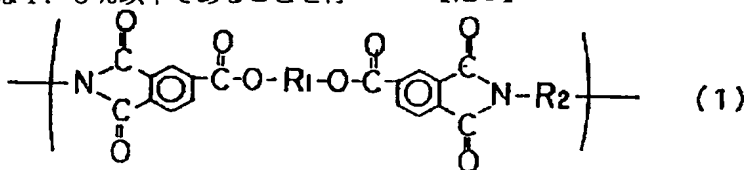
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性ベースフィルムの片面又は両面に、耐熱性接着剤層を設けたことを特徴とする耐熱性ボンディングシート。

【請求項2】 前記耐熱性接着剤層のガラス転移温度が、内層の耐熱性ベースフィルムのガラス転移温度より低いことを特徴とする請求項1に記載する耐熱性ボンディングシート。

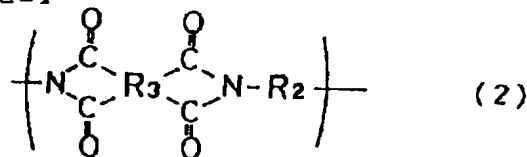
【請求項3】 前記耐熱性接着剤層が、熱可塑性を示すことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項4】 前記耐熱性ベースフィルムの吸水率が1.5%以下、好ましくは1.0%以下であることを特\*



及び一般式(2)化2

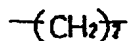
【化2】



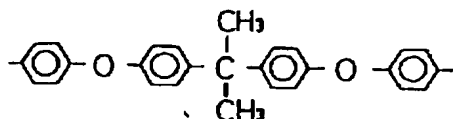
(式中、 $\text{R}_1$  は2価の有機基、 $\text{R}_2$  は2価の芳香族基を示し、 $\text{R}_3$  は4価の芳香族基を示す。)で表される繰返し単位(A)及び(B)を有し、該繰返し単位(A)(B)のモル分率〔(A)/(B)〕が50/50から99/1の範囲である芳香族ポリイミド共重合体であることを特徴とする請求項6に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項8】 前記耐熱性接着剤層が、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $\text{R}_1$ 基が化3

【化3】

であり、 $\text{R}_2$ 基が化4

【化4】

であり、 $\text{R}_3$ 基が化5

【化5】

2

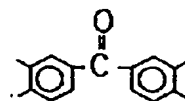
\* 微とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項5】 前記耐熱性接着剤層の吸水率が1.5%以下、好ましくは1.0%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項6】 前記耐熱性接着剤層は、ガラス転移温度が300℃以下の熱可塑性ポリイミド共重合体からなることを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項7】 前記耐熱性接着剤層の熱可塑性ポリイミド共重合体が、一般式(1)化1

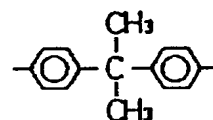
【化1】



である芳香族ポリイミド共重合体からなることを特徴とする請求項7記載の耐熱性ボンディングシート。

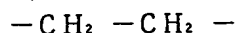
【請求項9】 前記耐熱性接着剤層が、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $\text{R}_1$ 基が化6

【化6】

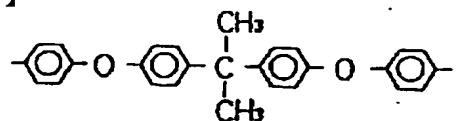


である芳香族ポリイミド共重合体からなることを特徴とする請求項7に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項10】 前記耐熱性接着剤層が、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $\text{R}_1$ 基が

であり、 $\text{R}_2$ 基が、化7

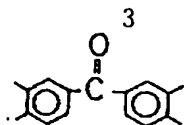
【化7】



ortho-, meta-, para-  
n=1, 2, 3, 4

であり、また、 $\text{R}_3$ 基が化8

【化8】



である芳香族ポリイミド共重合体からなる耐熱性接着剤層を片面または両面に設けたことを特徴とする請求項7に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項11】 耐熱性ベースフィルムの片面に請求項8記載の耐熱性接着剤層を、該他の片面に請求項9記載の耐熱性接着剤層を設けたことを特徴とする耐熱性ボンディングシート。

【請求項12】 耐熱性ベースフィルムの片面に請求項8記載の耐熱性接着剤層を、該他の片面に請求項10記載の耐熱性接着剤層を設けたことを特徴とする耐熱性ボンディングシート。

【請求項13】 耐熱性ベースフィルムの片面に請求項9記載の耐熱性接着剤層を、該他の片面に請求項10記載の耐熱性接着剤層を設けたことを特徴とする耐熱性ボンディングシート。

【請求項14】 ベースフィルムの両面に接着剤層をもうけてなるボンディングシートにおいて、両面の耐熱性接着剤層のガラス転移温度の差が約5℃以上、より好ましくは10℃から100℃の範囲であることを特徴とする耐熱性ボンディングシート。

【請求項15】 前記両面の耐熱性接着剤層の熱の膨張係数の差が $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項14に記載する耐熱性ボンディングシート。

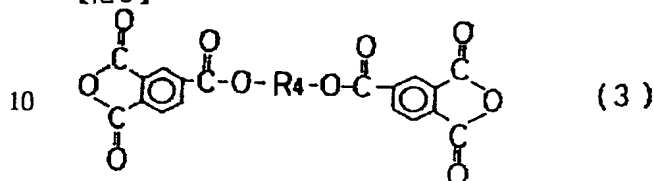
【請求項16】 前記耐熱性ベースフィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルム、又はガラス転移温度が200℃以上であり、かつ耐熱性接着剤層のガラス転移温度以\*

4

\*上で、更にベースフィルムのガラス転移温度での貯蔵弾性率が0.1GPa以上の熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項17】 前記耐熱性ベースフィルムが、一般式(3)化9

【化9】



と一般式(4)化10

【化10】



(式中、R4 基は2価の有機基、R5 基は4価の芳香族基を示す。)で表される酸成分と一般式(5)化11

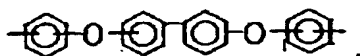
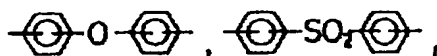
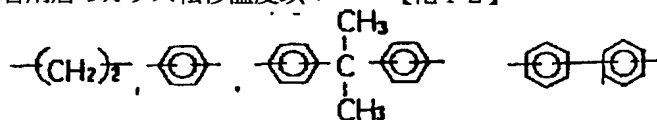
【化11】



(式中、R6 基は2価の有機基を示す。)で表されるアミン成分を1種もしくは数種組み合わせる共重合させたことを特徴とする請求項16に記載する耐熱性ボンディングシート。

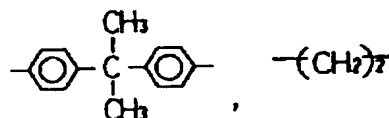
【請求項18】 前記一般式(3)、(4)及び(5)のR4 基が化12

【化12】



であり、特に化13

【化13】



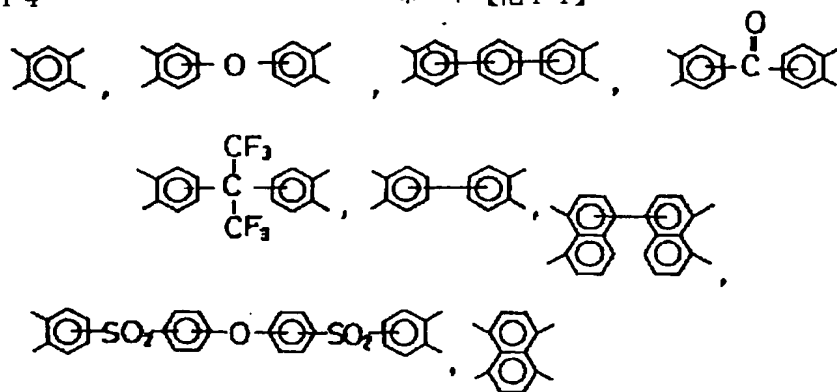
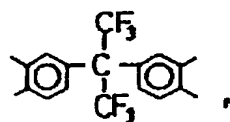
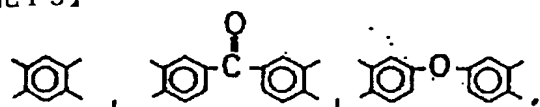
(4)

5

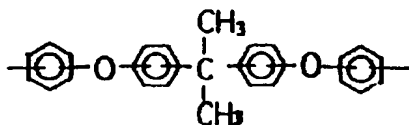
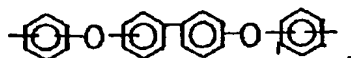
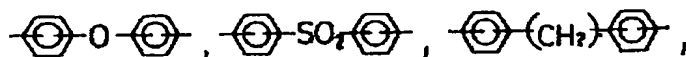
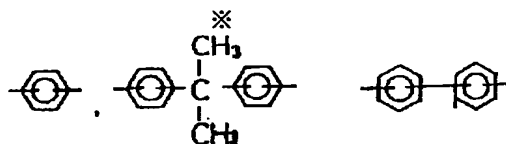
6

であり、R<sub>5</sub> 基が化14

\* \* 【化14】

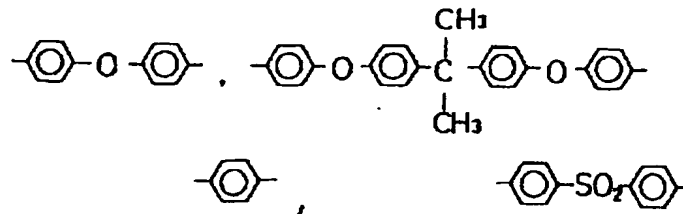
であり、特に化15  
【化15】※であり、R<sub>6</sub> 基が化16  
【化16】

20



であり、特に化17

【化17】



で表されることを特徴とする請求項16に記載する耐熱性ボンディングシート。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性ボンディングシートに関し、詳しくは、電子部品、電子回路基板等の固定用又は絶縁用等の耐熱性を要求されるフィルム又はテープ等に用いられるベースフィルムの両面に接着剤層を設けてなる3層構造を有する耐熱性ボンディングシートに関する。特に、フレキシブルプリント基板（以下、FPCと略す。）や半導体素子のダイパッドボンディング用、あるいはCOL（Chip on Lead）又はLOC（Lead on Chip）用等の実装用材料として好適に用いることのできる耐熱性ボンディングシートに関する。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それらに伴って用いられる電子部品に対する小型化、軽量化が求められてきている。そのため、半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料又は配線部品も、より高密度、高機能、かつ高性能なものが求められるようになってきた。特に、半導体パッケージ、COL及びLOCパッケージ、MCM（Multi Chip Module）等の高密度実装材料や多層FPC等のプリント配線板材料、さらには航空宇宙材料として好適に用いることのできる、良好な接着特性を示す絶縁接着材料が求められている。

【0003】ところで、一般に、電子部品や電子材料に用いられる絶縁接着材料としては、低温（200℃以下）で加工でき、取扱が容易であることから、エポキシ系樹脂やアクリル系樹脂等が用いられることが多く、これらの接着材料は半導体素子を製造するときにリードフレームと素子とを接着する用途にも用いられている。

【0004】しかし、これらの接着材料は、低温での取扱いは容易であるが、高温での耐熱性に劣るという問題を有している。また、その使用形態が溶液状で用いられるため、製造工程が複雑になるという問題もある。更に、接着には長時間のキュアを必要とし、キュア時にはガスが発生するため、例えば、リードフレームと半導体素子を接着する用途に用いた場合、そのガスにより素子表面が汚れ、リードフレームと素子の密着性が悪くなり、製品の歩留まりが悪くなるという問題も有している。そのため、特に半導体素子を製造するときのような高密度実装材料用途には、更なる高性能な接着材料が強く

く要望されている。

【0005】かかる要望に応える接着剤として、高い耐熱性、機械的強度を有しており、しかも電気特性に優れたポリイミドは、その優れた特性により有望である。しかし、一般にポリイミドは閉環状態でほとんど不溶、不融であり、有機絶縁材料として、FPCやTAB用ベースフィルム等には利用されているが、接着剤としての適用例はほとんどなかった。

【0006】そのため、最近、ポリイミドでありながら接着剤として使用できる例が提案されてきており、例えば、特開平2-138789号では、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから得られる芳香族ポリイミドとポリマレイミドとを混合した樹脂組成物から得られる接着フィルムを用い、ポリイミドフィルム等の基材と銅箔とを接着させるFPCの製造方法が提案されている。また、特開平5-179224号や特開平5-112768号では、種々の加熱加圧圧着できる熱可塑性ポリイミド接着材料について種々提案されている。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらのポリイミド系の接着材料は、ポリイミドの熔融流動性を改善して接着剤としての利用を可能としているものの、接着に高温・長時間を要し、加工性に問題点があった。また、吸湿しやすく吸湿後の電気特性が悪くなるという問題点もあった。

【0008】そこで、本発明者らは、上記問題を解決し、十分な機械的強度を有しつつ、耐熱性、加工性、接着性に優れ、特に低吸水率、低誘電特性を示し、その他寸法安定性にも優れる等の優れた諸特性を有する耐熱性ボンディングシートを提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったのである。

##### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る耐熱性ボンディングシートの要旨とするところは、ベースフィルムの片面又は両面に、耐熱性接着剤層を設けたことにある。

【0010】また、前記の耐熱性接着剤層のガラス転移温度が、内層の耐熱性ベースフィルムのガラス転移温度より低いことにある。

【0011】また、前記の耐熱性接着剤層が熱可塑性を示すことにある。

【0012】また、前記耐熱性ベースフィルムの吸水率

が1.5%以下、好ましくは1.0%以下であることになる。

【0013】さらに、前記耐熱性接着剤層の吸水率が1.5%以下、好ましくは1.0%以下であることになる。

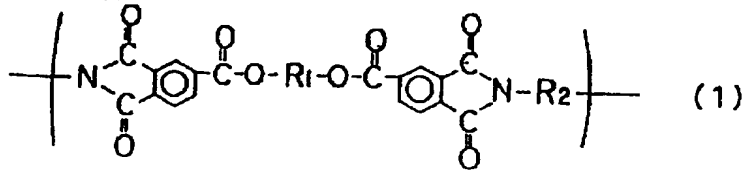
【0014】また、前記耐熱性接着剤層は、ガラス転移\*

\* 温度が300℃以下の熱可塑性ポリイミド共重合体からなることにある。

【0015】また、前記耐熱性接着剤層の熱可塑性ポリイミド共重合体が、一般式(1)化18

【0016】

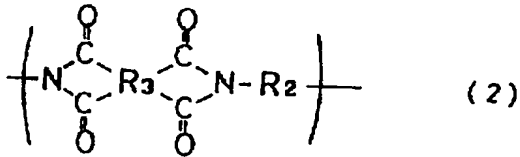
【化18】



【0017】及び一般式(2)化19

【0018】

【化19】

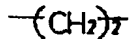


【0019】(式中、R1は2価の有機基、R2は2価の芳香族基を示し、R3は4価の芳香族基を示す。)で表される繰り返し単位(A)及び(B)を有し、該繰り返し単位(A)(B)のモル分率[(A)/(B)]が50/50から99/1の範囲である芳香族ポリイミド共重合体であることにある。

【0020】本発明に係る耐熱性ボンディングシートの他の要旨とするところは、前記耐熱性接着剤層が、前記一般式(1)及び一般式(2)中のR1基が化20

【0021】

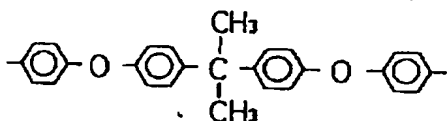
【化20】



【0022】であり、R2基が化21

【0023】

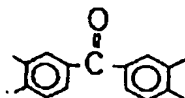
【化21】



【0024】であり、R3基が化22

【0025】

【化22】



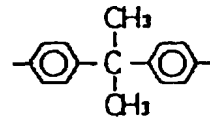
【0026】である芳香族ポリイミド共重合体からなる

ことにある。

【0027】本発明に係る耐熱性ボンディングシートの他の要旨とするところは、前記耐熱性接着剤層が、前記一般式(1)及び一般式(2)中のR1基が化23

【0028】

【化23】



【0029】である芳香族ポリイミド共重合体からなることにある。

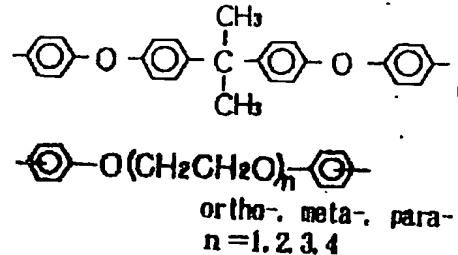
【0030】本発明に係る耐熱性ボンディングシートの他の要旨とするところは、前記耐熱性接着剤層が、前記一般式(1)及び一般式(2)中のR1基が

-CH2-CH2-

であり、R2基が、化24

【0031】

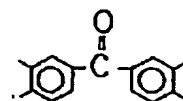
【化24】



【0032】であり、また、R3基が化25

【0033】

【化25】



【0034】である芳香族ポリイミド共重合体からなることにある。

【0035】本発明に係る耐熱性ボンディングシートの

11

さらに他の要旨とするところは、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $R_1$ 基が化26

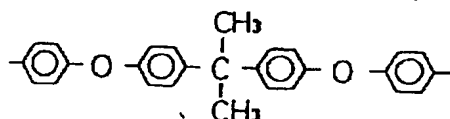
【0036】

【化26】

【0037】であり、 $R_2$ 基が化27

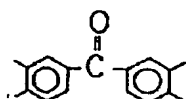
【0038】

【化27】

【0039】であり、 $R_3$ 基が化28

【0040】

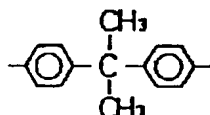
【化28】



【0041】である芳香族ポリイミド共重合体からなる耐熱性接着剤を片面に、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $R_1$ 基が化29

【0042】

【化29】



【0043】である芳香族ポリイミド共重合体からなる耐熱性接着剤層を他の片面に設けたことにある。

【0044】本発明に係る耐熱性ボンディングシートのさらに他の要旨とするところは、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $R_1$ 基が化30

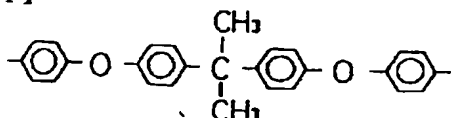
【0045】

【化30】

【0046】であり、 $R_2$ 基が化31

【0047】

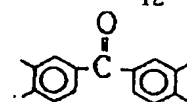
【化31】

【0048】であり、 $R_3$ 基が化32

【0049】

【化32】

12

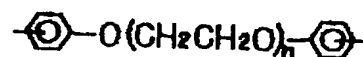
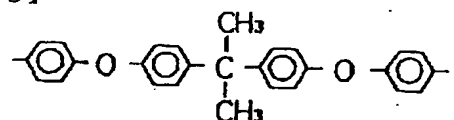


【0050】である芳香族ポリイミド共重合体からなる耐熱性接着剤を片面に、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $R_1$ 基が

$$-CH_2-CH_2-$$
であり、 $R_2$ 基が、化33

10 【0051】

【化33】

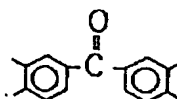


ortho-, meta-, para-  
n=1, 2, 3, 4

20 【0052】であり、 $R_3$ 基が、化34

【0053】

【化34】

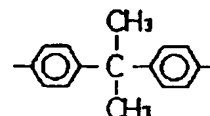


【0054】である芳香族ポリイミド共重合体からなる耐熱性接着剤層を他の片面に設けたことにある。

【0055】本発明に係る耐熱性ボンディングシートのさらに他の要旨とするところは、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $R_1$ 基が化35

【0056】

【化35】



40 【0057】である芳香族ポリイミド共重合体からなる耐熱性接着剤を片面に、前記一般式(1)及び一般式(2)中の $R_1$ 基が

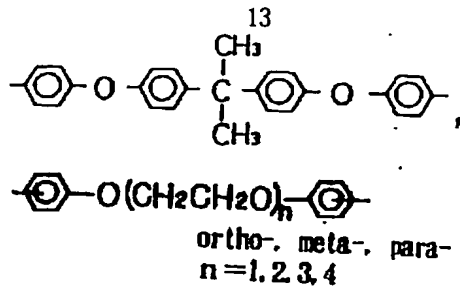
$$-CH_2-CH_2-$$
であり、 $R_2$ 基が、化36

【0058】

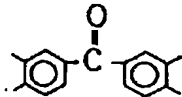
【化36】



(8)



【0059】であり、R<sub>3</sub> 基が、化37  
【0060】  
【化37】

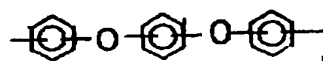
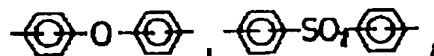
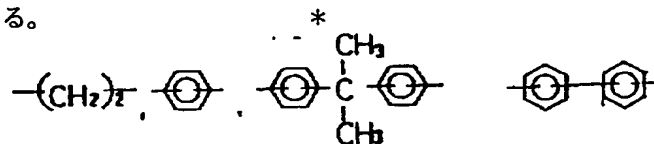


【0061】である芳香族ポリイミド共重合体からなる耐熱性接着剤層を他の片面に設けたことにある。

【0062】本発明に係る耐熱性ボンディングシートその他の要旨とするところは、ベースフィルムの両面に接着剤層をもうけてなるボンディングシートにおいて、両面の耐熱性接着剤層のガラス転移温度の差が約5℃以上、より好ましくは10℃から100℃の範囲であることにある。

【0063】また、前記両面の耐熱性接着剤層の熱の膨張係数の差が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることにある。

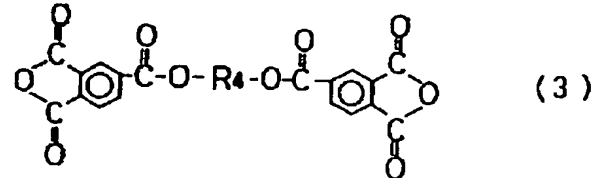
【0064】本発明に係る耐熱性ボンディングシートその他に他の要旨とするところは、前記耐熱性ベースフィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルム、又はガラス転移温度が200℃以上であり、かつ耐熱性接着剤層のガラス転移温度以上で、更にベースフィルムのガラス転移温度での貯蔵弾性率が0.1GPa以上の熱可塑性ポリイミドフィルムであることにある。



【0074】であり、特に化42  
【0075】

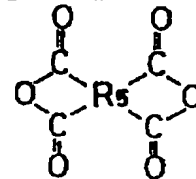
14  
\* 【0065】前記耐熱性ボンディングシートにおいて、前記耐熱性ベースフィルムは、一般式(3)化38

【0066】  
【化38】



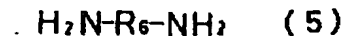
10

【0067】と一般式(4)化39  
【0068】  
【化39】



20 【0069】(式中、R<sub>4</sub> 基は2価の有機基、R<sub>5</sub> 基は4価の芳香族基を示す。)で表される酸成分と一般式(5)化40

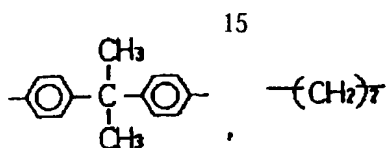
【0070】  
【化40】



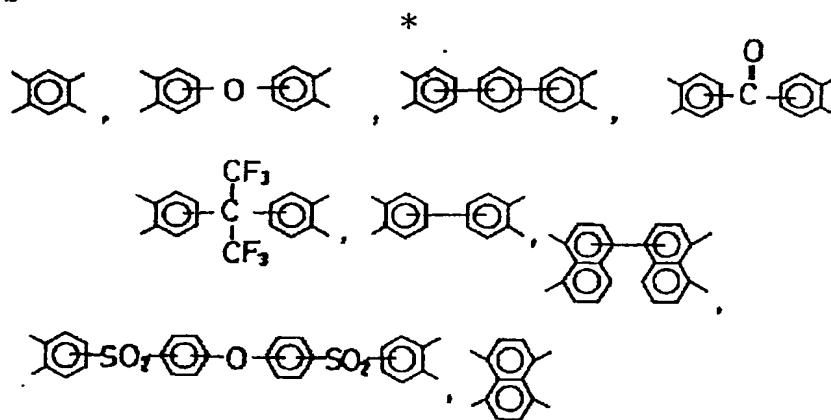
【0071】(式中、R<sub>6</sub> 基は2価の有機基を示す。)で表されるアミン成分を1種もしくは数種組み合わせて共重合させたことにある。

30 【0072】前記耐熱性ボンディングシートにおいて、耐熱性ベースフィルムが、前記一般式(3)、(4)及び(5)のR<sub>4</sub> 基が化41

【0073】  
【化41】

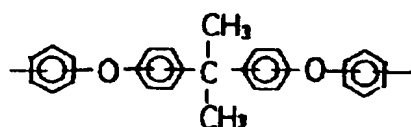
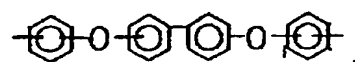
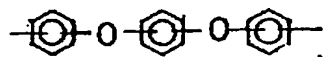
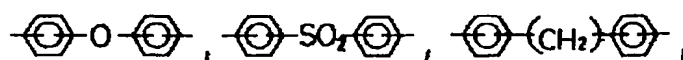
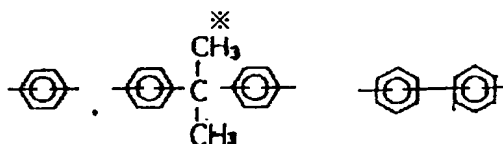
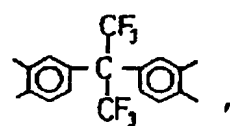
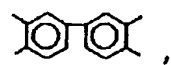
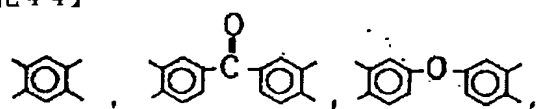


16  
\* 【0076】であり、R<sub>5</sub> 基が化43  
【0077】  
【化43】

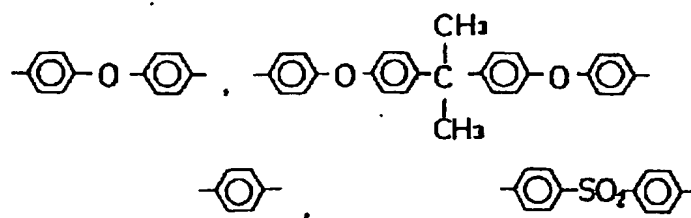


【0078】であり、特に化44  
【0079】  
【化44】

※ 【0080】であり、R<sub>6</sub> 基が化45  
【0081】  
【化45】



【化46】



【0084】で表されることにある。

【0085】

【発明の実施の形態】

【0086】以下、本発明に係る耐熱性ボンディングシートをその製造方法とともに具体的に説明する。

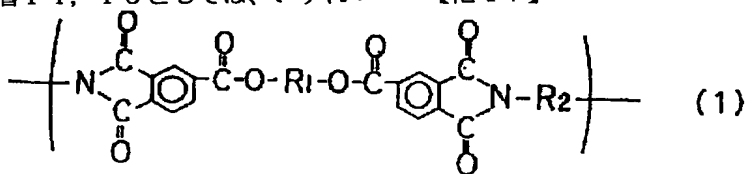
【0087】本発明に係る耐熱性ボンディングシートの1例として、ベースフィルムの両面に接着剤層を設けてなる3層構造を有するボンディングシート10は、図1に示すように、耐熱性のベースフィルム12の両面に、耐熱性接着剤層14、16が設けられて形成されている。かかる耐熱性接着剤層14、16としては、いずれ\*

\*も耐熱性を有する接着剤が用いられ、種類の異なる接着剤であっても、同種の接着剤であっても特に限定されない。但し、接着剤はいずれも特に熱可塑性ポリイミドが好ましく、更に吸水率が1.0%以下であることがより好ましい。更に、熱可塑性ポリイミドフィルムのガラス転移温度が300℃以下であり、かつ耐熱性ベースフィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。

【0088】具体的には、耐熱性接着剤層14、16は、いずれも一般式(1)化47

【0089】

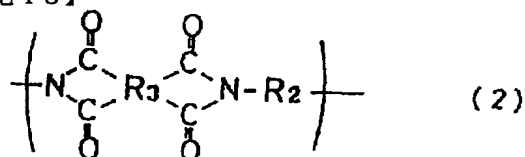
【化47】



【0090】及び一般式(2)化48

【0091】

【化48】



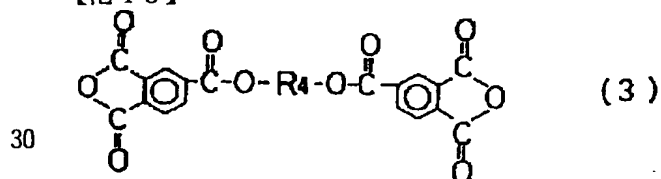
【0092】(式中、R<sub>1</sub>は2価の有機基、R<sub>2</sub>は2価の芳香族基を示し、R<sub>3</sub>は4価の芳香族基を示す。)で表される繰り返し単位(A)及び(B)を有し、その繰り返し単位(A)(B)のモル分率[(A)/(B)]が、50/50~99/1の範囲である芳香族ポリイミド共重合体からなることが好ましい。

【0093】また、耐熱性ベースフィルム12としては、耐熱性に優れたフィルムとして市販の非熱可塑性ポリイミドフィルム、又はガラス転移温度が200℃以上であり、かつガラス転移温度での貯蔵弾性率が0.1GPa以上である熱可塑性ポリイミドフィルムが好ましく用いられる。また、さらに、吸水率が1.5%以下であることがより好ましい。

【0094】より、具体的には、耐熱性ベースフィルム12は、一般式(3)化49

【0095】

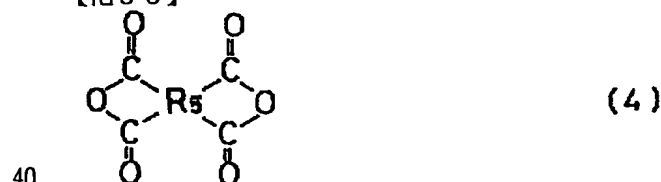
【化49】



【0096】及び、一般式(4)化50

【0097】

【化50】



【0098】(式中、R<sub>4</sub>は2価の有機基、R<sub>5</sub>は4価の芳香族基を示す。)で表される酸成分と、一般式(5)化51

【0099】

【化51】

H<sub>2</sub>N-R<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub> (5)

【0100】(式中、R<sub>6</sub>は2価の有機基を示す。)を1種もしくは数種組み合わせた芳香族ポリイミド共重合体からなることが好ましい。

19

【0101】まず、本発明に係る耐熱性ボンディングシートの接着剤層となる熱可塑性ポリイミド共重合体について、説明する。

【0102】かかる耐熱性ボンディングシートの接着剤層となる芳香族ポリイミド共重合体の前駆体である芳香族ポリアミド酸共重合体溶液は、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中において、一般式(5)化52

【0103】

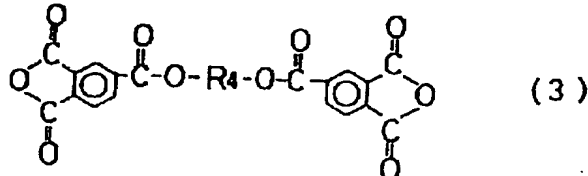
【化52】



【0104】(式中、 $R_6$ は2価の芳香族基を示す)で表される芳香族ジアミン化合物aモルを有機溶媒中に溶解若しくは拡散させ、この溶液に、 $b/c=50/50 \sim 99/1$ の範囲で $a \cong b+c$ となるように、一般式(3)化53

【0105】

【化53】



20

【0106】(式中、 $R_4$ は4価の有機基を示す)で表される芳香族ジエステル酸二無水物bモルと、一般式(4)化54

【0107】

【化54】



【0108】(式中、 $R_5$ は4価の有機基を示す)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物cモルを、固体若しくは有機溶媒による溶液若しくはスラリーの形で添加して反応させることにより得られる。このときの反応温度は $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $-5 \sim 20^\circ\text{C}$ であり、反応時間は30分～6時間である。

【0109】また、かかる反応において、上記とは逆に酸二無水物成分の混合物の溶液中に、ジアミンの固体若しくは有機溶媒による溶液若しくはスラリーの形で添加してもよい。

【0110】ここで、一般式(5)化55

【0111】

【化55】



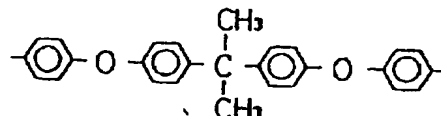
【0112】(式中、 $R_6$ は2価の有機基を示す。)で表される芳香族ジアミン化合物としては、あらゆる構造

20

のものが使用可能であるが、本発明においては、特に $R_6$ 基が化56

【0113】

【化56】

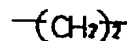


10 【0114】である2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下、BAPPという。)を用いるのが好ましい。

【0115】また、一般式(3)で表される芳香族ジエステル酸二無水物としては、あらゆる構造のものが使用可能であるが、本発明においては、特に $R_4$ 基が化57

【0116】

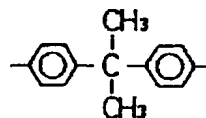
【化57】



【0117】である3,3',4,4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物(以下、EGDAという。)、もしくは $R_4$ 基が化58

【0118】

【化58】

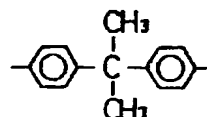


30 【0119】である2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAという。)を用いるのが好ましい。

【0120】また、一般式(4)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、あらゆる構造のものが使用可能であるが、本発明においては、特に $R_5$ 基が化59

【0121】

【化59】



【0122】である3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下、BTDAという。)を用いるのが好ましい。

【0123】なお、かかる芳香族ポリアミド酸共重合体溶液の生成反応に使用される有機溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-

ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒等を挙げることができる。これらを単独または2種あるいは3種以上の混合溶媒として用いることもできる。更に、これらの極性溶媒とともに、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼンメチルセロソルブ等のポリアミド酸共重合体の非溶媒との混合溶媒として用いることもできる。

【0124】かかる反応により、本発明において耐熱性接着剤層として好適に用いられる熱可塑性ポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸共重合体溶液が得られるのである。

【0125】そして、このようにして得られたポリアミド酸共重合体溶液をフィルム状に形成して、熱的及び／又は化学的に脱水閉環（イミド化）し、本発明において耐熱性接着剤層として用いられる熱可塑性ポリイミド共重合体からなるフィルムを得る。

【0126】例をあげて説明すると、熱的に脱水閉環する方法では、まず、上記ポリアミド酸共重合体の溶液を支持板、PET等の有機フィルム、ドラムあるいはエンドレスベルト等の支持体上に流延または塗布して膜状とし、乾燥させて自己支持性を有する膜を得る。この乾燥は150℃以下の温度で約5～90分間行うのが好ましい。次いで、これを更に加熱して乾燥させつつイミド化し、本発明で用いられる芳香族ポリイミド共重合体よりなる熱可塑性ポリイミドフィルムを得る。加熱の際の温度は150～350℃の範囲の温度が好ましい。加熱の際の昇温速度には制限はないが、徐々に加熱し、最高温度が上記温度になるようにするのが好ましい。加熱時間はフィルム厚みや最高温度によって異なるが、一般には最高温度に達してから10秒～5分の範囲が好ましい。自己支持性を有する膜を加熱する際は、この自己支持性を有する膜を支持体から引き剥がし、その状態で端部を固定して行うと熱膨張係数の小さいフィルムが得られ好ましい。

【0127】また、化学的に脱水閉環する方法では、上記ポリアミド酸共重合体の溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを加え、熱的に脱水する場合と同様の方法で処理すると、熱的に脱水する場合よりも短時間で所望のポリイミド膜が得られる。

【0128】熱的にイミド化する方法と、化学的にイミド化する方法とを比較すると化学的方法による方が得られたポリイミドフィルムの機械的強度が大きく、且つ熱膨張係数が小さくなる利点がある。なお、熱的にイミド化する方法と化学的にイミド化する方法とを併用することも可能である。

【0129】このように芳香族ポリアミド酸共重合体を熱的／又は化学的にイミド化することによって、本発明に係るポリイミドボンディングシートの接着剤層となる芳香族ポリイミド共重合体のフィルムが得られる。

【0130】かかる芳香族ポリアミド酸共重合体及びポリイミド共重合体の分子量は特に規制されるものではないが、耐熱性接着フィルムとしての強度を維持するためには、数平均分子量が5万以上、更には8万以上、特に10万以上、更に好ましくは12万以上が好ましい。しかし、芳香族ポリイミド共重合体の分子量は直接測定が困難な場合が多く、このようなときには間接的な方法によって推測による測定がなされ、例えば、ポリイミド共重合体がポリアミド酸から合成される場合には、ポリアミド酸の分子量に相当する値がポリイミドの分子量とされる。

【0131】このように、芳香族ジエステル酸二無水物と芳香族テトラカルボン酸二無水物のモル比を、50/50～99/1の範囲として、一般式(1)及び一般式(2)で表される繰り返し単位(A)(B)のモル分率〔(A)/(B)〕が50/50～99/1の範囲とすることにより、耐熱性に優れ、かつ低温で優れた接着性を示し、更には低吸水性、低誘電率特性を示す熱可塑性ポリイミド共重合体を得る、本発明における耐熱性接着剤層として好適な熱可塑性ポリイミド共重合体からなるフィルムを得ることができるのである。

【0132】得られた本発明に係る耐熱性ボンディングシートの接着剤層となる熱可塑性ポリイミドフィルムは、優れた熱可塑性、接着性、低吸水性、低誘電特性を併せ有している。すなわち、かかる熱可塑性ポリイミドフィルムはその組成により100～250℃の間で明確なガラス転移温度を有し、ガラス転移温度近くの温度でラミネートすることにより優れた接着性を示す。また、20℃の純水に24時間浸したときの吸水率が1%以下という低吸水性を示し、誘電率は1MHz(常態)で3.0以下という低誘電性を示すことが確認されている。

【0133】従って、このようにして得られた熱可塑性ポリイミド共重合体からなるフィルムは、本発明における耐熱性接着剤層14、16として好ましく用いることができ、以下のようにして本発明に係る耐熱性ボンディングシートを得ることができる。

【0134】つぎに、本発明において用いられる耐熱性ベースフィルムについて、好ましく用いられる1例をその製造方法と共に具体的に説明する。

【0135】本発明に係る耐熱性ボンディングシートのベースフィルムとなる芳香族ポリイミド共重合体の前駆体である芳香族ポリアミド酸共重合体溶液は、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中において、一般式

(5) 化60

【0136】

【化60】



【0137】(式中、R<sub>6</sub>は2価の芳香族基を示す)で表される芳香族ジアミン化合物aモルを有機溶媒中に溶

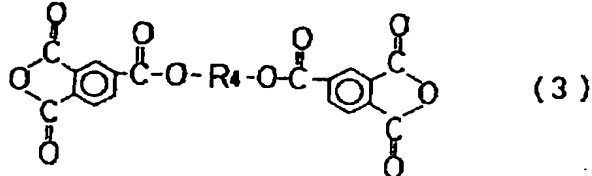
23

24

解若しくは拡散させ、この溶液に、一般式(3)化61

【0138】

【化61】



【0139】(式中、R4は4価の有機基を示す)で表 10

される芳香族ジエステル酸二無水物と、一般式(4)化

62

【0140】

【化62】



\*【0141】(式中、R5は4価の有機基を示す)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物を、固体若しくは有機溶媒による溶液若しくはスラリーの形で添加して反応させることにより得られる。このときの反応温度は-10~50℃、更に好ましくは-5~20℃であり、反応時間は30分~6時間である。

【0142】また、かかる反応において、上記とは逆に酸二無水物成分の混合物の溶液中に、ジアミンの固体若しくは有機溶媒による溶液若しくはスラリーの形で添加してもよい。

【0143】ここで、一般式(5)化63

【0144】

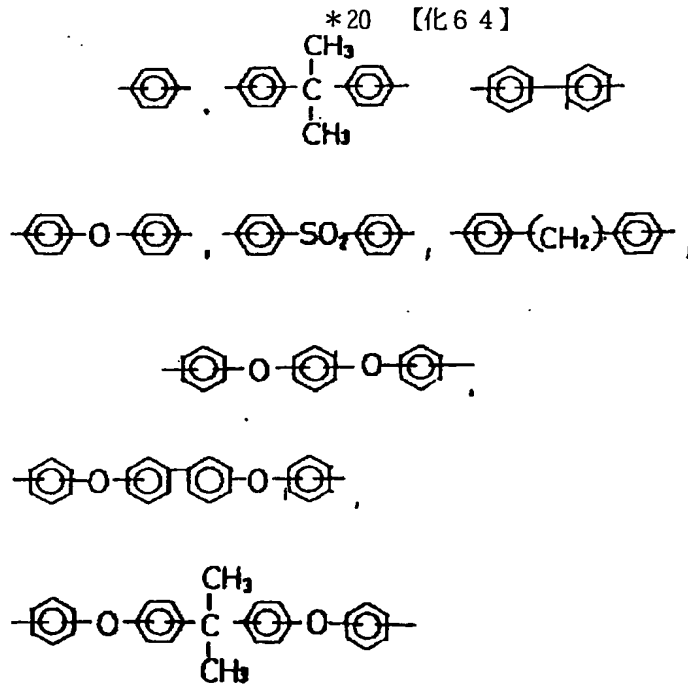
【化63】



【0145】(式中、R6は2価の有機基を示す。)で表される芳香族ジアミン化合物としては、あらゆる構造のものが使用可能であるが、本発明においては、R6基が化64

【0146】

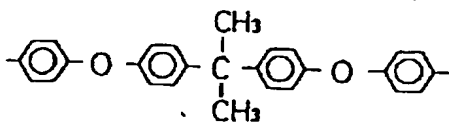
【化64】



【0147】特に、R6基が化65

【0148】

【化65】

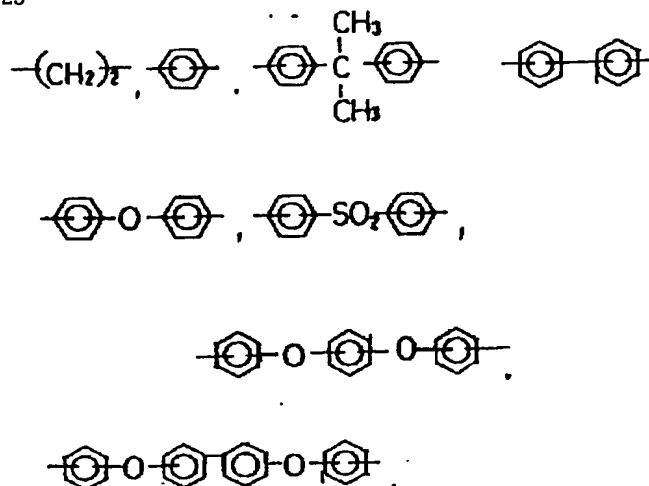


40 【0149】であるBAPPを用いるのが好ましい。

【0150】また、一般式(3)で表される芳香族ジエステル酸二無水物としては、あらゆる構造のものが使用可能であるが、R4基が化66

【0151】

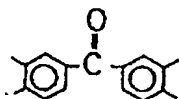
【化66】



【0152】特には、R<sub>1</sub> 基が化67

【0153】

【化67】

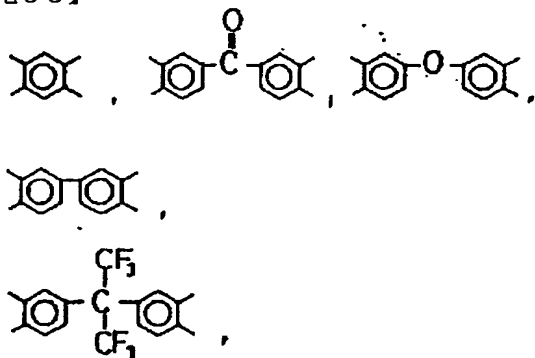


【0154】であるESDAを用いるのが好ましい。

【0155】また、一般式(4)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、あらゆる構造のものが使用可能であるが、本発明においては、R<sub>5</sub> 基が化68

【0156】

【化68】



【0157】特には、R<sub>1</sub> 基が化69

【0158】

【化69】



【0159】であるピロメリット酸二無水物(以下、PMDAという。)を用いるのが好ましい。

【0160】これら、ジアミン成分、酸二無水物成分を特定することにより、ベースフィルムとして適切なガラス転移温度を得ることができる。

【0161】なお、かかる芳香族ポリアミド酸共重合体溶液の生成反応に使用される有機溶媒としては、例え

ば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒等を挙げることができる。これらを単独または2種あるいは3種以上の混合溶媒として用いることもできる。更に、これらの極性溶媒とともに、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼンメチルセロソルブ等のポリアミド酸共重合体の非溶媒との混合溶媒として用いることもできる。

【0162】かかる反応により、本発明において耐熱性ベースフィルムとして好適に用いられる熱可塑性ポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸共重合体溶液が得られるのである。

【0163】そして、このようにして得られたポリアミド酸共重合体溶液をフィルム状に形成して、熱的及び/又は化学的に脱水閉環(イミド化)し、本発明において耐熱性接着剤層として用いられる熱可塑性ポリイミド共重合体からなるフィルムを得る。

【0164】例を挙げて説明すると、熱的に脱水閉環する方法では、上記ポリアミド酸重合体の溶液を支持板、PET等の有機フィルム、ドラムあるいはエンドレスベルト等の支持体上に流延又は塗布してフィルム状とし、乾燥させて自己支持性を有するフィルムを得る。この乾燥は150℃以下の温度で約5~90分間行うのが好ましい。ついで、これを更に加熱して乾燥させつつイミド化し、本発明で用いられる芳香族ポリイミド重合体よりなる熱可塑性ポリイミドフィルムを得る。加熱の際の温度は150~350℃の範囲の温度が好ましい。自己支持性を有する膜を加熱する際は、支持体から引き剥がし、その状態で端部を固定して、加熱すると熱膨張係数が小さい重合体を得られるので好ましい。

【0165】また、化学的に脱水閉環する方法では、上記ポリアミド酸重合体の溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを加え、熱的に脱水する場合と同様の方法で処理すると、熱的に脱水する場合よりも短時

20

30

40

50

間で所望のポリイミド膜が得られるのである。

【0166】このように、芳香族ポリアミド酸共重合体を熱的及び／又は化学的にイミド化することによって、本発明のポリイミドボンディングシートのベースフィルムとなる芳香族ポリイミド共重合体のフィルムが得られる。

【0167】かかる方法により得られた、本発明に係る耐熱性ボンディングシートの接着剤層となる熱可塑性ポリイミドフィルムは、優れた低吸水性、低誘電特性を併せ有している。すなわち、かかる熱可塑性ポリイミドフィルムは20℃の純水で24時間浸した時の吸水率が1%以下という低吸水性を、誘電率は1MHz（常態）で3.0以下という低誘電特性を示すことが確認されている。

【0168】また、本発明に係る耐熱性ボンディングシートのベース層は、ガラス転移温度で0.1GPa以上の貯蔵弾性率を有している。そのため、ガラス転移温度付近での加工の場合、ガラス転移温度での貯蔵弾性率が0.1GPa以下のベースフィルムでは、プレスによる加工時にベースフィルム自体が流れてしまい、ベースとしての役割を果たせないという問題があるが、0.1GPa以上の貯蔵弾性率を有していることによって、加工時の圧力による変形が殆どなくなるという効果を有する。

【0169】上記のようにして得られた熱可塑性ポリイミド共重合体からなるフィルムは、本発明に係る耐熱性ベースフィルム12として好ましく用いることができる。

【0170】なお、ここで用いられるベースフィルム層及び、接着剤層の厚みとしては、特に制限するものではないが、例えば、12.5μm（1/2mil）、25μm（1mil）、50μm（2mil）、75μm（3mil）、125μm（5mil）、175μm（7mil）等のフィルムを用いることができる。

【0171】また、ベースフィルム12と接着剤層14、16との接着力向上のために、ベースフィルムの両面を火炎処理、コロナ処理、O<sub>2</sub>プラズマ処理、スパッタリング処理、シランカップリング処理及び金属Na処理等の表面処理を施してもよい。

【0172】本発明に係る耐熱性ボンディングシートの製造方法としては、上記得られた熱可塑性ポリイミド共重合体からなる同種、若しくは異種のフィルムを用い、上述のベースフィルム12の両面に、耐熱性接着剤14、16として該熱可塑性ポリイミドフィルムをそれぞれ重ね併せて熱圧着させればよい。また、接着剤層は、耐熱性ベースフィルムの片面にのみ熱圧着させてもよい。

【0173】また、本発明に係る耐熱性ボンディングシートは、耐熱性ベースフィルムの両面にガラス転移温度の異なる異種の接着剤層を熱圧着させる場合に、ガラス

転移温度の差が、10～100℃の範囲にあり、かつ熱膨張係数の差が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である熱可塑性ポリイミド共重合体からなる耐熱性接着剤層を用いる。このように、組成は異なるが同一種類の熱可塑性ポリイミド共重合体を用いると、両面の接着剤層の線膨張係数に殆ど差異がないようにすることができ、その結果、得られた耐熱性ボンディングシートを用いて加工するとき、取扱いが容易となる。

【0174】さらに、両面の接着剤層のガラス転移温度、すなわち加工温度が約5℃以上、特に10～100℃の範囲で異なるため、それぞれの面を異なった温度で順次、加工することができる。その際、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の温度差が約5℃以上、特に10℃以上であれば、加工に伴い温度条件及び温度管理が容易となる。また、その温度差が大きすぎると耐熱性ボンディングシートに加工するときの加熱によって低ガラス転移温度側の接着剤層が劣化してしまうため、100℃以内であることが好ましい。

【0175】具体的には、耐熱性接着剤層14、16として用いられる2種類の熱可塑性ポリイミドフィルムとしては、そのガラス転移温度の差が10～100℃の範囲にあり、熱膨張係数の差が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、更には $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であれば、いかなる組成のものを組み合わせて用いてもよいが、好ましくは、上述において、芳香族ジエステル酸二無水物としてEGDAを用いて得たフィルムとESDAを用いて得たフィルムを組み合わせるのがよい。詳しくは、EGDAを用いて得たフィルムは、ESDAを用いて得たフィルムよりもガラス転移温度が10～100℃低く、その熱膨張係数の差は $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、EGDAを用いて得たフィルムをガラス転移温度の低い側の接着剤層14として、ESDAを用いて得たフィルムをガラス転移温度の高い側の接着剤層16として用いるのが好ましい。

【0176】本発明に係るボンディングシートを製造する際の熱圧着の温度条件は接着剤層のガラス転移温度近くのそれよりも高い温度、また異種のフィルムを使用する場合は、接着剤層が有するガラス転移温度の高い方の温度より高く、ベースフィルムのガラス転移温度より基本的には低い温度に設定し、また、10～100kgf/cm<sup>2</sup>、約10分間の熱圧着条件が好ましいが、限定されるものではない。

【0177】また、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液をベースフィルム12となるポリイミドフィルム上に流延、イミド化させた後、ベースフィルムの反対の面にポリアミド酸溶液を流延、イミド化して、ボンディングシートを得てもよい。あるいは、ベースフィルムとなるポリイミドフィルム両面に同時にポリアミド酸溶液を流延し、イミド化させてもよい。また、イミド化させた、ポリイミド接着剤をDMF、NMP等



の溶媒に溶解させ、ベースフィルムとなるポリイミドフィルムの両面に直接塗布・乾燥させてもよい。

【0178】また、本発明に係る耐熱性ボンディングシートの更に他の製造方法として、上記ポリアミド酸共重合体溶液をフィルム状、塊状、粉状その他形状を限定されない状態でイミド化させ、それをDMF、NMP等の有機溶媒に溶かしてポリイミド溶液とし、該ポリイミド溶液をベースフィルムに塗布して溶媒を乾燥させるようにしてもよい。かかる熱可塑性ポリイミド共重合体は、溶媒に対して溶解性を示すものでありポリイミド溶液とすることができるからである。

【0179】また、上記熱可塑性ポリイミド共重合体は加熱により溶融流動性を示し、例えば、粉粒体状に形成した熱可塑性ポリイミド共重合体を加熱して溶融し、直接ベースフィルム上に塗布することにより本発明の耐熱性ボンディングシートを得ることもできる。

【0180】これらの方法により、作成されるボンディングシートはすべてポリイミドからなっており、アルカリエッチングが可能のため容易に穴開け加工ができる。たとえば、本発明に係るポリイミドボンディングシートの両側に銅箔を重ね、熱圧着し、銅箔をエッチングした後、さらにポリイミドをアルカリエッチングにより、穴開け加工することによって、比較的簡単にプリント基板が得られる。

【0181】また、異種の接着剤層を設ける場合、具体的には、例えば、半導体素子製造時に、本発明の耐熱性ボンディングシートをリードフレームのダイパッドと半導体チップを接着するためのダイボンドフィルムとして用いた場合には、まず、リードフレームのダイパッドにガラス転移温度が低い方の接着剤層14をそのガラス転移温度近くのものよりも高い温度で加熱圧着させ、仮接着する。このとき、ガラス転移温度が高い方の接着剤層16は加工温度に差があるので、ボンディングシートがプレス等に接着してしまうことはない。その後、接着剤層16上に半導体チップを載せ、接着剤層16のガラス転移温度よりも高い温度で加熱圧着させることにより、リードフレームのダイパッドと半導体チップを貼り合わせることができる。

【0182】また、その逆に、ガラス転移温度が低い方の接着剤層14側に剥離紙等を設けておき、まず、ガラス転移温度が高い方の接着剤層16と半導体チップを貼り合わせてから、次いで、剥離紙を剥がしてガラス転移温度が低い方の接着剤層14とダイパッドとを貼り合わせるようにしてもよい。それにより、接着時の加熱によりリードフレームに高温がかけられることがなく、加工温度によるリードフレームの劣化を防ぐことができる。

【0183】あるいは、半導体チップが高温で劣化する可能性がある場合には、まず、ガラス転移温度が高い方

の接着剤層16とダイパッドとを貼り合わせてから、次いで、ガラス転移温度が低い方の接着剤層14と半導体チップを貼り合わせるようにしてもよい。

【0184】なお、本発明の耐熱性ボンディングシートの接着剤層である熱可塑性ポリイミドフィルムは加熱時にガスの発生がほとんどなく、しかも、吸水率が1.0%以下という低い値を示すので、このような半導体素子を製造する場合においてチップをパッケージングしたときに、リフロックラックを生じない。また、誘電率も3.0以下であるので電氣的信頼性も満足するものであり、本発明の耐熱性ボンディングシートにより信頼性に優れた半導体素子を提供することができる。

【0185】また、本発明に係る耐熱性ボンディングシートは多層FPCやリジッドフレックス基板材料、CCL及びLOCパッケージ、MCM等の新規高密度実装材料用途に好適であり、その他用途は特に限定されない。

【0186】以上、本発明に係る耐熱性ボンディングシート及びその製造方法の実施の形態を説明したが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではなく、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲内で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施しうるものである。

【0187】以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中、DMFはN,N-ジメチルホルムアミドである。

【0188】

【実施例 1】実施例1は、ジカルボン酸二無水物と、テトラカルボン酸二無水物のモル比が20:80とし、ジアミン成分と酸二無水物成分のモル比が等しくなるように調整した。詳しくは、攪拌機を備えた500ml三口セパラブルフラスコ(1)にBAPP16.4g(40mmol)と表1に示す量のDMFを入れ、窒素雰囲気下で攪拌し充分溶かした。次に、50mlナスフラスコ(2)にBTDA2.6g(8mmol)及びEGDA12.7g(31mmol)を表1に示す割合で採取し、セパラブルフラスコ(1)のBAPP溶液中に固体状で添加した。ナスフラスコ(2)の内壁は5gのDMFにより洗浄しセパラブルフラスコ(1)中へ流し入れた。約1時間攪拌しながら放置した後、0.4g(1mmol)のEGDAを5.0gのDMFに溶かした溶液を、セパラブルフラスコ(1)中に、該セパラブルフラスコ(1)中のワニス粘度に注意しながら徐々に投入した。最大粘度に達した後、EGDA溶液の投入を終了し、ポリアミド酸溶液を得た。

【0189】

【表1】

	ジアミン		成分比	フェニル 酸二無水物		フタリル 酸二無水物		成分比 a / b
				a		b		
実施例1 (A1)	BAPP	-	100	BTDA	-	EGDA		20:80
実施例2 (A2)	BAPP	-	100	BTDA		EGDA	-	35:65
実施例3 (A3)	BAPP	-	100	BTDA	-	EGDA	-	50:50
実施例4 (B1)	BAPP	-	100	BTDA	-	-	ESDA	20:80
実施例5 (B2)	BAPP	-	100	BTDA	-	-	ESDA	35:65
実施例6 (B3)	BAPP	-	100	BTDA	-	-	ESDA	50:50
実施例7 (C1)	BAPP	DAEG	30:70	BTDA	-	EGDA	-	20:80
実施例8 (C2)	BAPP	DARG	40:60	BTDA	-	EGDA	-	30:70
実施例9 (C3)	BAPP	DAEG	50:50	BTDA	-	EGDA	-	40:50
実施例10 (D1)	BAPP		100	-	PMDA	-	ESDA	
実施例11 (D2)	BAPP		100	-	PMDA	-	ESDA	
実施例12 (D3)	BAPP		100	-	PMDA	-	ESDA	
比較例1 (E1)	BAPP		100	-	PMDA	-	ESDA	100
比較例2 (E2)	BAPP		100	-	PMDA	-	ESDA	80:20
比較例3 (E3)	BAPP		100	-	PMDA	-	ESDA	80:20

【0190】製膜は次のようにして行った。まず、100mlメスフラスコ(3)にイソキノリン10.0gと無水酢酸10.0g、DMF10.0gをとりよく攪拌した。次に、上記作製したポリアミド酸溶液100gに、このメスフラスコ(3)中の溶液を加えて2分間よく攪拌した。脱気した後、PETフィルム上に塗布し、80℃で25分間加熱し、PETフィルムを剥がした後、端部を固定して100℃から250℃へ連続的に昇温し、昇温後5分間加熱してイミド化させ、25μm厚のポリイミドフィルムA1を得た。

\* 【0191】得られたポリイミドフィルムについて、ガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率、熱膨張係数( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )を調べた。ガラス転移温度についてはTMAにより測定し、吸水率についてはASTM D-570に従って20℃の純水中に浸した後の重量変化率を測定し、誘電率についてはQメーター法(常態、1MHz)により測定した。その結果を表2に示す。

【0192】

【表2】

\*

	Tg(℃)	吸水率(%)	誘電率	貯蔵弾性率(GPa)
実施例1	178	0.41	2.9	-
実施例2	190	0.43	2.9	-
実施例3	203	0.47	2.9	-
実施例4	203	0.27	2.9	-
実施例5	225	0.30	2.9	-
実施例6	233	0.35	2.9	-
実施例7	138	0.48	2.9	-
実施例8	150	0.51	2.9	-
実施例9	162	0.54	2.9	-
実施例10	227	0.52	2.9	0.8
実施例11	240	0.55	2.9	0.9
実施例12	295	0.59	2.9	1.0
比較例1	238	1.93	3.3	-
比較例2	221	1.13	3.1	-
比較例3	236	0.95	3.1	-

## 【0193】

【実施例 2～3】BTDAとEGDAのモル比を35:65と50:50にした以外は、実施例1と実質的に実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、25μm厚のポリイミドフィルムA2、B3を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0194】

【実施例 4～6】実施例1～3で使用したEGDAの代わりにESDAを用いた以外は、実質的に実施例1～3と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、25μm厚のポリイミドフィルムB1、B2、B3を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0195】

【実施例 7】実施例1～3において、ジアミン成分としてBAPPとDAEGを30:70のモル比で使用し、酸二無水物成分としてBTDAとEGDAを20:80のモル比で使用した以外は、実質的に実施例1～3と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、本発明に係るボンディングシートの接着剤層として使用する25μm厚のポリイミドフィルムD1を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0196】

【実施例 8】実施例7において、ジアミン成分としてBAPPとDAEGを40:60のモル比で使用し、酸二無水物成分としてBTDAとEGDAを30:70のモル比で使用した以外は、実質的に実施例1～3と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、本発明に係るボンディングシートの接着剤層として使用する25μm厚のポリイミドフィルムD2を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0197】

【実施例 9】実施例7において、ジアミン成分としてBAPPとDAEGを50:50のモル比で使用し、酸二無水物成分としてBTDAとEGDAを50:50のモル比で使用した以外は、実質的に実施例1～3と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、本発明に係るボンディングシートの接着剤層として使用する25μm厚のポリイミドフィルムD3を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得

る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0198】

【実施例 10～12】実施例1～3において、EGDAの代わりにESDAを用い、BTDAの代わりにPMDAを用いた以外は、実質的に実施例1～3と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、本発明に係るボンディングシートとして使用する50μm厚のポリイミドフィルムC1、C2、C3を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0199】

【比較例 1】比較として、ジアミン成分としてBAPP、酸二無水物成分としてBTDAのみを使用した以外は、実施例1～3と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、25μm厚のポリイミドフィルムE1を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0200】

【比較例 2】比較として、ジアミン成分としてBAPP、酸二無水物成分としてBTDAとEGDAを80:20のモル比で使用した以外は、実施例1～3と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、25μm厚のポリイミドフィルムE2を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0201】

【比較例 3】比較として、ジアミン成分としてBAPP、酸二無水物成分としてBTDAとESDAを80:20のモル比で使用した以外は、実施例1～3と同様にしてポリアミド酸溶液を得て、25μm厚のポリイミドフィルムE3を得た。なお、ポリアミド酸溶液を得る際のモル比は、表1に示す通りである。そして、得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にしてガラス転移点(℃)、吸水率(%)、誘電率を調べ、その結果を表2に示した。

## 【0202】

【実施例 13～21】実施例10～12で得られたベースフィルムの両面に実施例1～9で得られた接着フィルムを表3に示す組合せで配置し、その両面に離型フィルムを配設して、250℃、20kgf/cm<sup>2</sup>の条件で10分間加熱プレスして、本発明に係る耐熱性ボンディング

シートを得た。  
【0203】

\*【表3】

\*

	組合せ			ピール強度(kgf/cm)	
	接着剤層	ベースフィルム	接着剤層	_____	
実施例13	A1	C1	A1	1.8	
実施例14	A2	C2	A2	1.8	
実施例15	A3	C3	A3	1.6	
実施例16	B1	C1	B1	1.6	
実施例17	B2	C2	B2	1.8	
実施例18	B3	C3	B3	1.4	
実施例19	D1	C1	D1	2.1	
実施例20	D2	C2	D2	2.0	
実施例21	D3	C3	D3	1.9	
実施例22	A1	C1	B1	A側 1.8	B側 1.6
実施例23	A2	C2	B2	1.8	1.6
実施例24	A3	C3	B3	1.6	1.4
比較例 4	E1	C1	E1	2.1	
比較例 5	E2	C2	E2	1.0	
比較例 6	E3	C3	E3	1.0	

【0204】さらに、得られたボンディングシートの両面に銅箔（35 $\mu$ m厚）を重ね、まず、260℃、20kgf/cm<sup>2</sup>の条件で1時間の条件で加熱プレスし、両面銅張積層板を得た。

【0205】得られた両面銅張積層板について、JIS K6481に従いピール強度を測定した。その結果を表3に示す。

【0206】

【比較例4～6】接着剤層に比較例1～3で得られたフィルムを用いた以外は、実施例13～21と同様にし、実施例10～12で得られたベースフィルムの両面に比較例1～3で得られた接着フィルムを表3に示す組合せで配置し、その両面に離型フィルムを配設して、ボンディングシート及び両面銅張積層板を得た。を得た。得られた両面銅張積層板について、JIS K6481に従いピール強度を測定した。その結果を表3に示す。

【0207】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る耐熱性ボンディングシートは、ポリイミドフィルムをベースフィルムとし、該ベースフィルムの両面に接着剤層を設けたものである。そして、ベースフィルムは、耐熱性、接着性に優れ、ガラス転移温度においても高い弾性率を保持し、特に低吸水率、低誘電率性を示す芳香族ポリイミド共重合体からなり、該ベースフィルムの両面に設けら

れた接着剤層は、耐熱性、接着剤に優れ、特に低吸水率、低誘電特性を示す熱可塑性ポリイミド共重合体からなる。

【0208】さらに、本発明に係る耐熱性ボンディングシートは加熱時にガスの発生がほとんどなく、しかも吸水率が1.0%以下という低い値を示すので、例えば、反動体素子をパッケージするときに本発明の耐熱性ボンディングシートを用いることにより、パッケージングするときに本発明に係る耐熱性ボンディングシートを用いることにより、パッケージクラックを生じない信頼性に優れたものが得られる。また、誘電率も3.0以下であるので、電氣的信頼性の優れたものとなる。

【0209】従って、本発明に係る耐熱性ボンディングシートは、多層FPCやリジッドフレックス基板材料、COL及びLOCパッケージ、MCM等の新規高ミッド実装剤両用途に好適であり、その他用途は特に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る耐熱性ボンディングシートを示した断面拡大説明図である。

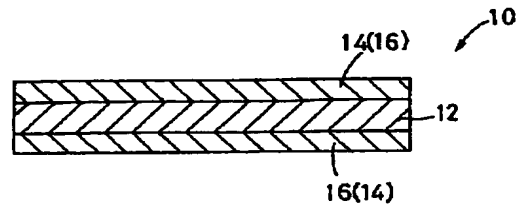
【符号の説明】

10；耐熱性ボンディングシート

12；ベースフィルム

14、16；接着剤層

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 9 J 7/02	J K D		C O 9 J 7/02	J K D
	J K P			J K P
	J L E			J L E
179/08	J G E		179/08	J G E
H O 1 L 21/52			H O 1 L 21/52	E
21/68			21/68	N